

Rec'd PCT/PTO 10 MAR 2003

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 NOV 2003
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 41 942.6

Anmeldetag: 10. September 2002

Anmelder/Inhaber: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung eV,
München/DE;
Schill + Seilacher AG, Böblingen/DE.

Erstanmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung eV,
München/DE

Bezeichnung: Mikrokapseln für die Kautschukherstellung und Ver-
fahren zu deren Herstellung

IPC: B 01 J, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 02. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Eberl

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V..

02F40592-IAP

Patentansprüche

5

1. Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern sowie einer Schale aus einem ersten Polymer,

10

dadurch gekennzeichnet,

dass auf der Oberfläche der Mikrokapseln mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftriebung abgeschieden ist.

15

2. Mikrokapseln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Schale mechanisch und bis mindestens 120 °C thermisch stabil ist.

20

3. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukadditiv unter Vulkanisationsbedingungen kontrolliert freisetzbar ist.

25

4. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukadditiv gemahlener oder flüssiger Schwefel ist.

30

5. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Schwefelanteil
der Mikrokapseln mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt
zwischen 80 und 95 Gew.-% beträgt.

10. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das erste Polymer
ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz
ist.

15. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer
ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate,
Polyacrylnitrile, Polyethylenglykole, Ethylcellulosen, Stärke-Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate.

20. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare anorganische oder organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Wachse, Fettsäurederivate, Silikone, Siloxane und Silikate.

25. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Partikeldurchmesser der Mikrokapseln zwischen 1 und

50 μm , bevorzugt zwischen 5 und 20 μm beträgt.

5

10

15

20

25

30

10. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale eine Dicke zwischen 30 und 100 nm aufweist.
11. Mikrokapseln nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale und die mindestens eine Beschichtung zusammen eine Dicke zwischen 40 und 200 nm besitzen.
12. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltenden Kern, einer aus einem ersten Polymer bestehenden Schale sowie mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schritten:
 - a) Dispergierung des Kautschukadditivs in einer das erste Polymer bildenden Prepolymerlösung,
 - b) Aushärten der Mikrokapsel durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhöhung,
 - c) Abscheidung mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung auf der Oberfläche der Mikrokapsel.

13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschukadditiv gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt wird.

5

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Polymer ein Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz eingesetzt wird.

10

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aushärten in Schritt b) die Mikrokapseln von der Prepolymerlösung separiert werden.

15

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Polymer durch Koazervation, Lösungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprühtrocknung abgeschieden wird.

20

25 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare anorganische oder organische Verbindung aus organischer Lösung oder wässriger Dispersion abgeschieden wird.

30

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Gleit- oder Ab-
tragschicht durch Sprühprozesse abgeschieden
wird.

5

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12
bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel bei
der Abscheidung in Schritt c) mittels des zweit-
ten Polymers und/oder der niedermolekularen an-
organischen oder organischen Verbindung granu-
liert wird.

10

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12
bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokapsel
nach der Abscheidung in Schritt c) mittels eines
Granulierhilfsmittels granuliert wird.

15

21. Verwendung der Mikrokapseln nach mindestens ei-
nem der Ansprüche 1 bis 11 für die Kautschukvul-
kanisation.

20

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.

Mikrokapseln für die Kautschukherstellung und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft schwefelhaltige Mikrokapseln, die bei Temperaturen oberhalb 150°C Schwefel rasch freisetzen, und ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikrokapseln mit nicht-schmelzbaren polymeren Wandmaterialien aus einem Reaktivharz und einer zusätzlichen Schicht zur Verbesserung der Gleitfähigkeit in hochviskosen und hochabrasiven Polymermischungen bzw. zum kontrollierten Abtrag mit einer Korngröße von 1 - 30 µm. Partikelgeometrie und -morphologie lassen sich über polymerspezifische (Netzwerkdichte, Polymerstruktur) und/oder technologische Parameter der Partikelbildung (Partikelgröße des zu verkapselnden Schwefel, Scherung bei Einsatz von flüssigem Schwefel, Reaktionsbedingungen für die Wandbildung) gezielt einstellen. Schwefelhaltige Mikrokapseln mit komplex aufgebauter Partikelwand sind vor allem zur optimierten Kautschukvulkanisation einsetzbar, da sie

5

10

15

20

unter den Bedingungen der Herstellung und Lagerung dieser Kautschukmischungen stabil sind.

Zur Vernetzung von Synthese- (Dienkautschuken) und Naturkautschuken wird vorzugsweise Schwefel eingesetzt. Vor der Heißvulkanisation muß der Schwefel zusammen mit Füllstoffen und weiteren Additiven bei Temperaturen bis 110°C gut in die mastizierte Kautschukmischung, d. h. mechanisch und thermisch abgebaute Kautschuke, eingearbeitet werden. Bei Temperaturen von 100°C ist Schwefel in der Kautschukmischung gut löslich. Beim Abkühlen der Mischung erfolgt jedoch eine unerwünschte Heterogenisierung des Systems durch Kristallisation des Schwefels, die zu Vulkanisationsproblemen führt. Eine Lagerung der Kautschukmischung bei höheren Temperaturen zur Vermeidung des Auskristallisierens führt zu vorzeitiger Vernetzung und Minderung der Produktqualität in den Kautschukprodukten.

Die zeitliche und/oder örtliche Verfügbarkeit von reaktiven oder nichtreaktiven Additiven für Kunststoffe, z. B. Thermoplaste, Elastomere, Duromere, lässt sich effizient durch Umhüllung oder Einbettung in linearkettige oder netzwerkbildende Polymere steuern.

Derartige polymerbasierte Mikrokomposite sind in Form von Mikrokapseln mit Kern-Schale-Struktur bzw. von mikroskaligen Matrixpartikeln mit weitgehend homogener Verteilung der Komponenten über den Partikelquerschnitt bekannt (Ch.A.Finch, R.Bodmeier: „Microencapsulation“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed. 2001 Electronic Release). Der Kern von Mikrokapseln kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form (Hohlkugeln) vorliegen. Bei Matrixpartikeln sind homogen- und heterogenphasige Systeme bekannt.

Verfahren zur Herstellung von polymerbasierten Mikropartikeln mittels reaktiver und nichtreaktiver Partikelbildungsprozesse sind vielfach beschrieben. Bei der reaktiven Partikelbildung erfolgt die Bildung der Wand oder der Matrix parallel zu einem Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprozess. Bei den nichtreaktiven Verfahren werden filmbildende Polymere direkt eingesetzt, die auf thermodynamische Weise zur Phasenseparation und zur Partikelbildung gebracht werden (M. Jobmann, G. Rafler: Pharm. Ind. 60 (1998) 979).

Für reaktive Verfahren zur Verkapselung fester oder flüssiger Kernmaterialien werden sehr häufig Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt (DE 199 23 202), aber auch Isocyanat/Amin-Systeme werden beschrieben.

Melamin-Formaldehyd-Harze sind zur Umhüllung hydrophober Kernmaterialien vielfältig und problemlos einsetzbar, und sie können zur Partikelbildung aus wässriger Phase appliziert werden. Reaktivverfahren erfordern Kernmaterialien, die inert gegenüber den wand- bzw. matrixbildenden Monomeren oder Oligomeren sind, d.h. daß sie keine Reaktion mit anderen beteiligten Komponenten eingehen. Ausgenommen die Melamin-Formaldehyd-Harze sind bei diesen Reaktivverfahren häufig lange Reaktionszeiten von bis zu 24 h erforderlich. Die Mikrokapselgröße kann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, z.B. Emulgatorzusatz oder Dispergiermethode, zwischen 10 und 150 μm liegen. Für eine Monomerkonzentration unter 10 Masse-% und bei Einsatz von hochscherenden Dispergierwerkzeugen können auch Größen um 1 μm erreicht werden (EP 0 653 444).

Bei den nichtreaktiven Verfahren wird ein Polymeres aus Lösung durch Dispergier-, Vertropfungs- oder

5 Sprühprozesse bzw. über Verfahren, die auf dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung basieren, in eine partikuläre Form überführt. Dispergier-, Vertropfungs- und Sprühverfahren umfassen eine Lösungsmittelverdampfung, Phasentrennverfahren dagegen basieren auf dem Prinzip der Ausfällung des Wandmaterials, z.B. durch Zugabe einer inkompatiblen Komponente zur Polymerlösung. Ausschlaggebend für die Auswahl eines Kapselverfahrens ist die Löslichkeit des polymeren Wand- bzw. Matrixmaterials in einem organischen Lösungsmittel sowie die Verträglichkeit des zu verkapselfenden bzw. einzubettenden Wirkstoffs mit diesem Lösungsmittel.

10
15 Die Palette von kommerziellen oder in Markt vorbereitung befindlichen polymerbasierten Mikrokompositen in Form von Mikrokapseln oder mikroskaligen Matrixpartikeln wird neben den „klassischen“ Applikationen bei den Durchschreibepapieren vor allem von Erzeugnissen des Life Sciences Sektors dominiert. Es sind Schutz- oder Abgabesysteme für Wirkstoffe der pharmazeutischen, kosmetischen und agrochemischen Industrie bzw. Lebens- und Futtermitteladditive, die durch Mikroverkapselung in ihrem Verarbeitungs- und Applikationsverhalten optimiert werden.

20
25
30
35 Die Eigenschaften mikroskaliger Zwei- oder Mehrstoffsysteme sollten sich jedoch auch im Werkstoffbereich, vorzugsweise bei der Prozess- und Materialoptimierung in vielfältiger Weise nutzen lassen. Derartige Einsatzfelder sind beispielsweise die kontrollierte Freisetzung von Reaktionskomponenten, Katalysatoren, Initiatoren und Stabilisatoren, die Vereinfachung von Dosier-, Misch- und Trennprozessen oder die Verbesserung der Kompatibilität von Kunststoffadditiven. Voraussetzung für die Anwendung polymerba-

5 sierter Mikrokapseln oder Matrixpartikel zur Prozess- und/oder Materialoptimierung ist deren thermische, mechanische und Medienstabilität unter den jeweiligen technologischen Prozess- bzw. materialtypischen Einsatzbedingungen sowie die Möglichkeit einer steuerbaren Freisetzung der umhüllten bzw. eingelagerten Substanzen, wie Reaktivkomponenten, Katalysatoren, Stabilisatoren, etc. Für den Einsatz in vulkanisierbaren Elastomeren ist die temporäre Stabilität der Mikrokapseln oder Materialmatrix unter Formulierbedingungen in Knetern, Kalandern oder Doppelschneckenextrudern bei Temperaturen bis 120°C und hohen Scherbeanspruchungen sowie ihre Zerstörung mit schneller Schwefelfreisetzung unter Heißvulkanisationsbedingungen bei über 150 °C unabdingbare Voraussetzung.

10

15

20 In der DE 197 54 342 werden mit diversen Polymer- bzw. Wachsmaterialien umhüllte Schwefelpartikel beschrieben, die Schwefel durch Aufschmelzen bzw. Auflösen der Kapselwand in der Kautschukmischung bei Temperaturen von 120 - 140°C freisetzen. Unterhalb der Schmelztemperatur der Kapselwand sollen die Kapseln stabil sein. Die geringen Temperaturunterschiede zwischen Stabilität und Aufschmelzung oder Auflösen der Kapselwand sind in dem Kautschukprozess infolge unkontrollierter Erwärmung durch Friction beim Mischen der hochviskosen Mischungen technologisch äußerst schwer beherrschbar. Ein Vulkanisationsverfahren mit Einsatz von unter Mastikationsbedingungen stabil verkapselftem Schwefel und Freisetzung durch Aufschmelzung oder Auflösung der Kapselwand bei den nur wenig höheren Temperaturen der Heißvulkanisation ist infolge zu geringer Parametervariation nicht zu realisieren.

25

30

Linearkettige, thermoplastisch verformbare Polymere oder Wachse sind für die Mikroverkapselung von Prozesshilfsmitteln, Reaktionskomponenten oder eigenschaftsmodifizierten Additiven generell nur begrenzt anwendbar, da sie unter Compoundier- und Verarbeitungsbedingungen von üblichen Polymermaterialien verformt, aufgelöst oder zerstört werden. Die erforderlichen Schmelzpunkttdifferenzen von mindestens 5 40 - 50°C können nur selten für sehr niedrig erweichende Polymere realisiert werden. Prinzipiell stehen 10 zwar temperaturbeständige Polymere, wie Polyaramide (das Poly-m-phenylen-isophthalamid, das Poly-p-phenylen-terephthalamid), Polyacrylnitril, Polysulfone, Polyetherketone, etc., für die nichtreaktive Verkapselung von Prozesshilfsstoffen oder Materialadditiven 15 zur Verfügung, aber sie können für die Mikroverkapselung bisher nicht oder nur sehr eingeschränkt eingesetzt werden, da sie - ausgenommen das Poly-m-phenylen-isophthalamid und Polyacrylnitril - strukturbedingt erhebliche Löslichkeitsprobleme in einge- 20 führten organischen Lösungsmitteln aufweisen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, mikroverkapselten Schwefel mit hoher mechanischer Stabilität unter Mastifizierbedingungen und einem kontrolliert in der Vulkanisationsstufe zerstörbaren Wandmaterial nach einem effizienten Verfahren herzustellen.

30 Diese Aufgabe wird durch die gattungsgemäßen Mikro- kapseln mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie dem Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 12 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In 35 Anspruch 21 wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln beschrieben.

Erfindungsgemäß werden Mikrokapseln aus mindestens einem ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern sowie einer Schale aus einem ersten Polymer bereitgestellt. Auf der Oberfläche der Mikrokapseln ist dabei mindestens eine Beschichtung aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung als Gleit- oder Abtragschicht zur Reduzierung der Haftreibung abgeschieden.

5

10

15

20

25

30

35

Der mit einem Polymer verkapselten Schwefel besteht aus einem mikroskaligen Partikel, dessen Schale aus einem unter Mastifikationsbedingungen nicht schmelzbaren Polymer sowie mindestens einer zusätzlichen Beschichtung zur Minderung der Haftreibung bzw. aus einer kontrolliert mechanisch bei der Einarbeitung in die Kautschukmischung abbaubaren zweiten oder weiteren Schale aufgebaut ist.

Vorzugsweise ist die Schale aus dem ersten Polymer unter Mastifizierbedingungen mechanisch und bis mindestens 120 °C, bevorzugt bis 140°C, thermisch stabil.

Das Kautschukadditiv ist dabei unter Vulkanisationsbedingungen, also bei Temperaturbedingungen um etwa 150 °C, kontrolliert freisetzbar.

Als Kautschukadditive werden vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel verwendet. Der Schwefelanteil der Mikrokapseln liegt dabei bevorzugt bei mehr als 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 95 Gew.-%.

Das erfindungsgemäß eingesetzte erste Polymer zur Ausbildung der Schale ist vorzugsweise ein Reak-

tivharz, das ausgewählt ist aus der Gruppe Melamin-Formaldehydharz oder Phenol-Formaldehydharz. Das zweite Polymer, das für die haftmindernde oder kontrolliert abbaubare Beschichtung der Mikrokapsel eingesetzt wird, ist ein Polymer, das sich strukturell von dem ersten Polymer unterscheidet und vorzugsweise ein linearkettiges Polymer ist. Bevorzugt ist das zweite Polymer dabei ausgewählt aus der Gruppe Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyethylenglycole, Ethylcellulosen, Stärke-Fettsäureester und Stärkecarbamate langkettiger Isocyanate.

Eine andere Alternative für die Beschichtung besteht darin, niedermolekulare organische oder anorganische Substanzen wie z.B. Wachse, Fettsäurederivate, Polysaccharide, Silikone, Siloxane oder Silicate zu verwenden.

Partikelgeometrie sowie Partikelgröße und Ihre Verteilung sind eine Funktion des Schwefelkerns. Bevorzugt beträgt die mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 30 μm , besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 μm . Für gemahlenen Schwefel sind die Partikelparameter durch Geometrie, Größe und Verteilung des Pulvers vorgegeben. Bei der Verkapselung von flüssigem Schwefel sind die Partikelparameter eine Funktion der Dispergierung des flüssigen Schwefels in der wässrigen bzw. organischen Lösung des ersten Polymers. Zur Vermeidung von Agglomarationsbildung im Kapselkern kann die Ausbildung der Schale zusätzlich unter Ultraschallbehandlung durchgeführt werden.

Die Dicke der Schale beträgt vorzugsweise zwischen 30 und 100 nm. Die Dicke der Schale und der Beschichtung zusammengenommen beträgt vorzugsweise zwischen 40 und 200 nm.

5 Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln aus einem mindestens ein Kautschukadditiv enthaltendem Kern, einer Schale aus einem ersten Polymer sowie mindestens einer Gleit- oder Abtragschicht mit folgenden Schritten:

10 a) Zunächst wird das Kautschukadditiv in einer ein erstes Polymer bildenden Präpolymerlösung dispergiert.

15 b) Die Mikrokapseln werden durch Zusatz eines Katalysators und/oder durch Temperaturerhöhung ausgehärtet.

20 c) Im Anschluß wird die Gleit- oder Abtragschicht aus einem vom ersten Polymer sich unterscheidenden zweiten Polymer und/oder einer niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung auf der Oberfläche der Mikrokapsel abgeschieden.

25 Die Aufbringung des ersten Polymers auf dem Kautschukadditiv kann dabei als Batch-Prozess, quasi-kontinuierlich oder auch kontinuierlich in bekannten Reaktoren und mit bekannten Rühr- und Dispergiertechniken für Verkapselungsprozesse durchgeführt werden. Die Abscheidung der Gleit- oder Abtragschicht kann bei Einsatz eines zweiten Polymers mittels analoger Ausrüstung abgeschieden werden.

30 Zur Verkapselung mit dem ersten Polymer wird als Kautschukadditiv vorzugsweise gemahlener oder flüssiger Schwefel eingesetzt. Die Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht erfolgt bei Verwendung des zweiten Polymers in Schritt c) in Abhängigkeit von der Polymerstruktur nach bekannten Verfahren der nicht-reaktiven Verkapselung, vorzugsweise durch Koazervation, Lö-

sungsmittelverdampfung, Aussalzen oder Sprüh-trocknung. Niedermolekulare Beschichtungsmittel werden bevorzugt aus organischer Lösung oder wässriger Dispersion aufgebracht. Vorzugsweise erfolgt vor dem Aufbringen der Gleit- bzw. Abtragschicht eine Separation der schwefelhaltigen Mikrokapseln von der Präpolymerlösung. Es ist aber auch eine direkte Weiterverarbeitung möglich, vorzugsweise dann, wenn Sprühprozesse angewendet werden können.

10

Die Gleit- oder Abtragschicht kann vorzugsweise durch Sprühprozesse abgeschieden werden.

15

Erfindungsgemäß hergestellt Mikropartikel können nach Aufbringung der Gleit- oder Abtragschicht durch Zusatz bekannter Granulierhilfsmittel oder auch mittels des für die Beschichtung verwendeten zweiten Polymers oder der niedermolekularen anorganischen oder organischen Verbindung granuliert werden.

20

Die erfindungsgemäßen Mikropartikel können im Synthese- oder Naturkautschuk sprüh- oder vakuumgetrocknet eingesetzt werden. Filtertrockene Mikrokapseln mit einem Restfeuchtegehalt von 2 %, wie sie nach der Separation aus organischer Beschichtungsmittellösung erhalten werden, können direkt eingesetzt werden.

25

Erste Informationen zur Verkapselungseffizienz und zur Dichte der Wand erhält man aus Schwärzungsuntersuchungen mit Schwefelprodukten an Kupferfolien sowie durch Extraktionsversuche mit Schwefelkohlenstoff.

30

35

In Tabelle 1 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf Mahlschwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

5

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Mahlschwefel, unverkapselt	sofort	100
Mahlschwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	2	3,5
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel geölt, Doppelwand aus M/F-Harzen	8	0,1
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	1,7
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	2,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	26	1,3
Mahlschwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	22	0,8

In Tabelle 2 ist die Dichte und Stabilität von schwefelhaltigen Mikrokapseln basierend auf flüssigem Schwefel als Ausgangsmaterial dargestellt.

Material	Schwärzung Cu-Folie [h]	Maximal extrahierbarer Schwefel [%]
Schwefel, Einfachwand aus M/F-Harzen	3	4,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen	12	0,3
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Stearatbeschichtung	24	0,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Paraffinwachsbeschichtung	24	1,2
Schwefel, Doppelwand aus M/F-Harzen mit Acrylatbeschichtung	12	2,1
Schwefel, Doppelwand aus M/F mit Ethylzellulosebeschichtung	36	nicht nachweisbar

5

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne diese auf die Ausführungsformen einzuschränken.

10

Beispiel 1 (monolagige Kapselwand aus Melamin-Formaldehyd-Harz)

15

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz (M/F-Harz) des Typs PIAMID M 50 und 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt.

Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

5 Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
115 g

10 Extrahierbarer Schwefel: 3,5 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 120 h

15 Beispiel 2 (Doppelwand)

20 Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,8 g Zitronensäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

25 Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
120 g

30 Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 168 h

Beispiel 3 (Doppelwand)

In einem Rührgefäß werden 96 g feingemahlener Schwefel, 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 60 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung ist nach 10 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:

120 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 275 h

Beispiel 4 (Doppelwand)

100 g Schwefel werden bei 130 °C aufgeschmolzen und die Schmelze zügig einem Mikroverkapselungsansatz, bestehend aus 28 g Melamin-Formaldehyd-Harz des Typs PIAMID M 50 und 12,0 g Isophthalsäure und 480 ml Wasser zugeführt und mit einem Hochleistungsrühr- und Dispergiergerät (ULTRA-TURRAX) bei 90 °C intensiv durchmischt. Die Wandbildung um die feinverteilten Schwefelpartikel ist nach 4 min abgeschlossen. Zur Aushärtung wird noch 120 min unter Rührung mit einem geringscherenden Rührer nachkondensiert. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit

28 g M/F-Harz in Gegenwart von 16,0 g Isophthalsäure
in 480 ml Wasser ein zweites Mal verkapselt. Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

Ausbeute, mikroverkapselter Schwefel, filterfeucht:
125 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

Beispiel 5 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte
filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand
werden mit 20 g Paraffinwachs gelöst in 0,5 l Benzin
20 bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
lufttrocken: 104 g
Extrahierbarer Schwefel: 1,2 %
Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

Beispiel 6 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

100 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte
filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand
werden mit 20 g Calciumstearat gelöst in 0,5 l Toluol
35 bei 90 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokompo-

site werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

5 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
lufttrocken: 106 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

10 Beispiel 7 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

15 300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte
filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand
werden mit 45 g Polyacrylat des Typs DEGALAN®, gelöst
in 0,5 l Aceton, in einem Sprühcoater vom Typ GLATT
beschichtet.

20 Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
lufttrocken: 310 g

Extrahierbarer Schwefel: 0,8 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

25 Beispiel 8 (komplexe Kapselwand bestehend aus
Doppelmantel und Gleitschicht)

30 300 g analog Beispiel 2, 3 oder 4 hergestellte
filterfeuchte Mikrokomposite mit M/F-Harz-Doppelwand
werden mit 45 g Ethylzellulose in Cyclohexan mikro-
verkapselt. Die Polymerabscheidung auf den schwefel-
haltigen M/F-Mikrokapseln erfolgt durch einen gesteu-
erten Abkühlprozess der in heißem Cyclohexan lösli-
chen Ethylzellulose.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel,
trocken: 310 g

Extrahierbarer Schwefel: nicht nachweisbar

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

5

Beispiel 9

In einem mit entsprechender Rührtechnik ausgestatteten Reaktor werden 50 l Wasser und 7 l einer 2 N Zitronensäure vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dieser verdünnten Zitronensäurelösung werden 7,5 l Melaminharzlösung zudosiert. Nach einer Vorkondensationszeit von 5 min. werden 10 kg Mahlschwefel unter intensiver Mischung mit einem Turbinenrührer rasch eingetragen. Die Mikrokomposite werden abgetrennt und in analoger Weise mit 7,5 l M/F-Harzlösung in Gegenwart von 7 l einer 2 N Zitronensäure in 50 l Wasser ein zweites Mal verkapselt.

10

Die Kapseln werden abgetrennt und in filterfeuchtem Zustand auf Schwefelfreisetzung und Stabilität in der Kautschukmischung (wie in Beispiel 1 beschrieben) getestet.

15

11, 5 kg der doppelt verkapselten Schwefelpartikel werden in filterfeuchtem Zustand mit 500 g Paraffinwachs gelöst in 10 l Benzin bei 70 °C beschichtet. Die beschichteten Mikrokomposite werden bei der Beschichtungstemperatur abgetrennt und luftgetrocknet.

20

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg

Extrahierbarer Schwefel: 0,2 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h

25

30

35

Beispiel 10

Analog Beispiel 4 und 9 werden 10 kg Schwefel aufgeschmolzen, mit M/F-Harz doppelt mikroverkapselt, mit einer Paraffinwachsgleitschicht ausgerüstet, separiert und getrocknet.

Ausbeute, beschichteter mikroverkapselter Schwefel, trocken: 12,0 kg

Extrahierbarer Schwefel: 0,1 %

Stabilität nach Kautschukeinarbeitung: 336 h